

7

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/100311 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
C07D 303/08 (2006.01) C07C 29/62 (2006.01)  
C07D 301/26 (2006.01) C07C 31/34 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue  
De Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2006/062437

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP  
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR  
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-  
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par  
l'administration chargée de la recherche internationale

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue Du  
Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : GILBEAU,  
Patrick [BE/BE]; Chemin De La Fontenelle, 20, B-7090  
Braine-le-Comte (BE).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXIDE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and comprising at least one treatment designed to eliminate at least part of the halogenated ketones formed.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées.

WO 2006/100311 A2

Process for preparing an epoxide

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all  
5 filed on 8 November 2005, the content of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a process for preparing an epoxide. Epoxides are important raw materials for the production of other compounds.

Ethylene oxide is used, for example, for the production of ethylene glycol, of di- and polyethylene glycols, of mono-, di- and triethanolamines, etc.  
10 (see K. Weissermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third, Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 149). Propylene oxide is an important intermediate in the preparation of propylene 1,2-glycol, of dipropylene glycol, of ethers of propylene glycol, of isopropylamines, etc.  
15 (see K. Weissermel and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third, Completely Revised Edition, VCH, 1997, page 275). Epichlorohydrin is an important raw material for the production of glycerol, of epoxy resins, of synthetic elastomers, of glycidyl ethers, of polyamide resins, etc. (see Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A9, p.539).

20 In the industrial production of propylene oxide the most commonly used technology comprises the following steps : hypochlorination of propylene to monochloropropanol and dehydrochlorination of the monochloropropanol to propylene oxide by means of an aqueous alkaline solution.

In the industrial production of epichlorohydrin the most commonly used  
25 technology comprises the following steps : high-temperature free-radical substituted chlorination of propylene or allyl chloride, hypochlorination of the allyl chloride thus synthesized to dichloropropanol, and dehydrochlorination of the dichloropropanol to epichlorohydrin by means of an aqueous alkaline solution. Another technology, used on a smaller scale, comprises the following  
30 steps : catalytic acetoxylation of propylene to allyl acetate, hydrolysis of the allyl acetate to allyl alcohol, catalytic chlorination of the allyl alcohol to dichloropropanol, and alkaline dehydrochlorination of the dichloropropanol to

epichlorohydrin. Other technologies, which have not yet gained industrial application, may be considered, including the direct catalytic oxidation of allyl chloride to epichlorohydrin using hydrogen peroxide, or the chlorination of glycerol to dichloropropanol, followed by alkaline dehydrochlorination of the  
5 dichloropropanol thus formed to epichlorohydrin.

In accordance with the invention it has been found that a problem, particularly when chlorohydrins are employed that are obtained by chlorinating polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons in a dehydrochlorination reaction, is the presence of halogenated ketones formed as by-products. These halogenated  
10 ketones may have boiling temperatures close to those of the epoxides and may be difficult to separate by a distilling operation. In accordance with the invention it has also been found that the halogenated ketones, even at low concentration, are responsible for the development of an undesirable coloration of the epoxide or of products produced from it. This is more particularly the case for chloroacetone,  
15 which is formed in the process of dehydrochlorinating dichloropropanol to form epichlorohydrin.

It has also been found that, surprisingly, these ketones can be removed during the preparation of the epoxide.

The invention therefore provides a process for preparing an epoxide,  
20 wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment to remove at least part of the halogenated ketones formed.

The invention provides more specifically a process for preparing an epoxide, wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment intended to remove at least part of the  
25 halogenated ketones formed, and wherein the epoxide is prepared by dehydrochlorinating a chlorohydrin.

The chlorohydrin may be obtained by a process of hypochlorinating an olefin or by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

30 The term "epoxide" is used here to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. In general the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may contain atoms other than carbon and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol and  
35 epichlorohydrin.

The term "olefin" is used here to describe a compound containing at least one carbon-carbon double bond. In general the compound may contain atoms other than carbon atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred olefins are ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon carrying the hydroxyl (OH) functional group may not possess more than one OH group and must be of  $sp^3$  hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two  $sp^3$ -hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including higher orders of these repeating units, which are vicinal or contiguous. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention include, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanediol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as glycerol or glycerin), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol,

1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol, or glycerol, is the most preferred.

The esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process of preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process of preparing the chlorohydrin. Examples of esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon include ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates, glycerol diacetates and mixtures thereof.

In the process according to the invention, the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with an organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

The term "chlorohydrin" is used here to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom which are attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Hence the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin; in other words, it has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

The chlorohydrin in the process according to the invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the treatment of petrochemical natural resources, for example petroleum, natural gas and coal. Among these materials the organic compounds containing 2 and 3 carbon atoms are preferred. When the chlorohydrin is dichloropropanol or chloropropanediol, allyl chloride, allyl alcohol and "synthetic" glycerol are particularly preferred. By "synthetic" glycerol is meant a glycerol obtained generally starting from

petrochemical resources. When the chlorohydrin is chloroethanol, ethylene and “synthetic” ethylene glycol are particularly preferred. By “synthetic” ethylene glycol is meant an ethylene glycol obtained generally starting from petrochemical resources. When the chlorohydrin is monochloropropanol, propylene and “synthetic” propylene glycol are particularly preferred. By “synthetic” propylene glycol is meant a propylene glycol obtained generally starting from petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the treatment of renewable natural resources. Among these materials “natural” ethylene glycol, “natural” propylene glycol and “natural” glycerol are preferred. “Natural” ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained, for example, by conversion of sugars via thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in “Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow”, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenating xylose. The xylose may be obtained, for example, by hydrolysing the hemicellulose present in maize fibres. By “natural glycerol” or by “glycerol obtained starting from renewable raw materials” is meant, in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol obtained in the course of conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used for preparing the natural glycerol mention may be made of all customary oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, babassu oil, former or new (low erucic acid) colza, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soyabean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to utilize used frying oils, various animal oils, such as fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used it is also possible to indicate oils partially modified, for example, by polymerization or oligomerization, such as, for example, the stand oils of linseed oil and sunflower oil, and blown vegetable oils.

One particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process may be a biodiesel production process.

The chloroethanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating ethylene and of chlorinating "synthetic" and/or "natural" ethylene glycol are preferred. The process of chlorinating "synthetic" and/or "natural" ethylene glycol is particularly preferred.

The chloropropanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating propylene and chlorinating "synthetic" and/or "natural" propylene glycol are preferred. The process of chlorinating "synthetic" and/or "natural" propylene glycol is particularly preferred.

The chloropropanediol may be obtained starting from these raw materials by any process. The process of chlorinating "synthetic" and/or "natural" glycerol is preferred.

The dichloropropanol may be obtained starting from these raw materials by any process. The processes of hypochlorinating allyl chloride, chlorinating allyl alcohol and chlorinating "synthetic" and/or "natural" glycerol are preferred. The process of chlorinating "synthetic" and/or "natural" glycerol is particularly preferred.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, it is preferable for at least a fraction of the chlorohydrin to be prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be "synthetic" or "natural" in the senses defined above.

In the preparation process according to the invention, when the epoxide is epichlorohydrin, preference is given to "natural" glycerol, in other words glycerol obtained in the course of biodiesel production or in the course of

conversions of animal or vegetable oils or fats, the conversions being selected from saponification, transesterification and hydrolysis reactions. Glycerol obtained by transesterification of fats or oils of vegetable or animal origin, the transesterification being carried out in the presence of a heterogeneous catalyst, is particularly preferred. In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be as described in the patent application "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal content, the metals being expressed in the form of elements, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg, is reacted with a chlorinating agent.

A first advantage associated with this latter type of glycerol is that it contains little or no metals. These metals may be detrimental to certain steps in the preparation of dichloropropanol, such as, for example, residue treatment steps. A second advantage associated with this latter type of glycerol is that it contains little or no heavy organic compounds, which can accumulate in the preparation of dichloropropanol. The purge operations intended to remove these heavy organic products may consequently be reduced.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin obtained starting from the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon by reaction with a chlorinating agent may be employed, for example, in accordance with the process described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, the content of which is incorporated here by reference.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be a crude product or a purified product as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2.

The crude product may contain fatty acids, fatty acid esters such as, in particular, monoglycerides and diglycerides, optionally in combination with water or a metal salt. Preference is given to using a purified glycerol, i.e. one containing at least 80 % and not more than 99.9 % by weight of glycerol, at least



0.1 % and not more than 20 % by weight of water, at least 1 mg/kg and not more than 0.1 % by weight of aldehyde, and at least 10 mg/kg and not more than 10 % by weight of methanol and/or ethanol.

5 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the  
10 content of which is incorporated here by reference.

In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal  
15 to 0.01 g/kg and, in certain cases, less than or equal to 2 mg/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and caesium, often sodium and potassium, and  
20 frequently sodium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly  
25 less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often  
30 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often  
35 less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

5 Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the caesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

10 Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the alkaline earth elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium, and frequently calcium.

In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. Said content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the alkali metals and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often

encountered.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be hydrogen chloride and/or hydrochloric acid as described in application

5 WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

The hydrogen chloride may originate from a process for pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, a vinyl chloride preparation, a process for preparing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), metal pickling processes, or the reaction of an inorganic acid  
10 such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of  
15 hydrogen chloride or a combination of the two.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride, preferably anhydrous, obtained from a process for preparing allyl chloride and/or chloromethanes and/or of  
20 chlorinolysis and/or of high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof and a chlorinating agent, the latter agent containing at least one of the following compounds : nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen  
25 compound, an organic oxygen compound and a metal.

Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound selected from saturated or unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon  
35 selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon

selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof, and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes,  
5 chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl  
10 fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

Particular mention is made of an organic oxygen compound selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium,  
15 antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or from a process for preparing chloromethanes and/or from a process of chlorinolysis and/or from a process of oxidizing chlorine compounds at a  
20 temperature greater than or equal to 800°C.

In one advantageous embodiment of the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorinating agent of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon contains no gaseous hydrogen chloride.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the  
25 reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of plant made of or covered with materials which under the reaction conditions are resistant to chlorinating agents,  
30 especially to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of plant made of enamelled steel or of tantalum.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried  
35 out in apparatus made of or covered with materials which are resistant to chlorinating agents, as described in the application entitled "Process for

preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which  
5 comprises a step wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and at least one other step carried out in apparatus made of or covered with materials resistant to the chlorinating agent under the conditions in which said step is performed.  
10 Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride), polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and graphite, including impregnated graphite.

15 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in a reaction mixture as described in the application entitled "Continuous process for preparing chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the  
20 same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a continuous process for producing chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a  
25 chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction mixture whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a sum-content, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of more than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of  
30 the liquid reaction mixture.

The organic part of the liquid reaction mixture consists of all of the organic compounds in the liquid reaction mixture, in other words the compounds whose molecule contains at least 1 carbon atom.

35 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in the presence of a catalyst as described in application

WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than or equal to 200°C, especially adipic acid and adipic acid derivatives.

5 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 8 line 6 to page 10 line 10.

10 Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in the presence of a solvent as described in application  
15 WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 11 lines 12 to 36.

Mention is made particularly of an organic solvent such as chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as  
20 chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol, and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy reaction products such as at least partly chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the  
25 reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the  
30 content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy  
35 compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the boiling temperature of said compounds under a pressure of 1 bar absolute being at least

15°C greater than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

5 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in batch mode or in continuous mode. Continuous mode is particularly preferred.

10 In the process of preparing the epoxide according to the invention, the reaction of chlorinating the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is preferably carried out in a liquid reaction mixture. The liquid reaction mixture may be single-phase or multi-phase.

The liquid reaction mixture is composed of the entirety of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the reaction temperature.

15 The reaction mixture comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the reaction products and the reaction by-products.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

20 The impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, fatty acid esters with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

25 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities of the glycerol may include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, fatty acid esters with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

30 The reaction intermediates may include monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and the esters of polychlorohydrins.

35 When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates may include the monochlorohydrin of glycerol and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol, and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, as appropriate, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By reaction products are meant the chlorohydrin and water. The water  
5 may be the water formed in the chlorination reaction and/or may be the water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, at page 2 lines 22 to 28, at page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

10 The by-products may include, for example, partly chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products may include, for example, the partly chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

15 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the various steps of the process, such as, for example, during the step of preparing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

The liquid reaction mixture may thus comprise the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent, dissolved or dispersed in the form  
20 of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, the solvent and the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the reaction products and the reaction by-products.

In the process according to the invention, the chlorohydrin may be separated from the other compounds of the reaction mixture in accordance with  
25 methods as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 12 line 1 to page 16 line 35 and at page 18 lines 6 to 13. Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by separation of the chlorohydrin by  
30 decantation. These other compounds are those mentioned above, and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst and the solvent, the solvent, the catalyst, the reaction intermediates, the water and the reaction by-products.

35 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be



carried out according to methods as described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20 May 2005, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by  
5 reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a  
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating  
agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a  
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used contains  
at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separating  
10 operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made more  
particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a  
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic  
hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the  
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic  
15 hydrocarbon or a mixture thereof that is used contains at least one sodium and/or  
potassium chloride and/or sulphate and wherein the separating operation  
intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Mention is also  
made particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a  
polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic  
20 hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating  
agent in a reaction mixture, (b) a fraction of the reaction mixture containing at  
least the water and the chlorohydrin is removed continuously or periodically,  
(c) at least one part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a  
distillation step, and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by  
25 supplying water to said distillation step. Mention is made very particularly of a  
process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic  
hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture  
thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture,  
(b) a fraction of the reaction mixture containing at least the water in the  
30 chlorohydrin is removed continuously or periodically, (c) at least part of the  
fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step, wherein the  
ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in  
the fraction introduced into the distillation step is smaller than the ratio of  
hydrogen chloride/water concentrations in the binary azeotropic hydrogen  
35 chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the

chlorohydrin and the other compounds can be separated from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or mixtures thereof by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin", filed  
5 in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is  
10 reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing the chlorohydrin and esters of a chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added  
15 to at least one of the steps subsequent to step (a), so as to react, at a temperature greater than or equal to 20°C, with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

Mention is made more particularly of a process wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

20 In the process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin and the other compounds can be separated from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin  
25 starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated  
30 hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated hydrocarbon or the mixture thereof, relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a  
35 process comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated hydrocarbon or a mixture thereof is

reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to a distilling and/or stripping operation wherein polyhydroxylated  
5 aliphatic hydrocarbon is added in order to separate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin, having a reduced chlorinating agent content as compared with that of the fraction removed in step (b).

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the  
10 chlorohydrin and the other compounds of the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be separated by methods as described in the application entitled "Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is  
15 incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the  
20 chlorohydrin, chlorohydrin esters and water, (b) at least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distilling and/or stripping treatment so as to give a batch concentrated with water, with chlorohydrin and with chlorohydrin esters, and (c) at least a fraction of the batch obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to give a  
25 portion concentrated with chlorohydrin and with chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the separation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture from  
30 chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out by methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. One preferred treatment consists in subjecting a fraction of the reaction by-products  
35 to a high-temperature oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin

comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, an chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture  
5 containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least part of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C.

More particular mention is made of a process wherein, in the subsequent  
10 step, a part of the mixture obtained in step (a) is removed and this part is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of its removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of step (b) is a separating operation selected from phase separation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation  
15 and adsorption operations or combinations of at least two thereof.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloropropanol, said chloropropanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and of 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight  
20 of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture usually contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and very particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual  
25 reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the isomers 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol is usually greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is usually less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

30 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is chloroethanol, said chloroethanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomer 2-chloroethanol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture usually contains less than  
35 99.9 % by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and very particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may

be compounds originating from the processes for preparing the chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

5 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, said dichloropropanol is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and of 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The mixture usually contains less than 99.9 % by weight of the  
10 two isomers, preferably less than 95 % by weight and very particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio between the isomers 1,3-dichloropropan-2-ol and  
15 2,3-dichloropropan-1-ol is usually greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is usually less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol and is obtained in a process starting from allyl chloride, the  
20 isomer mixture exhibits a 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio which is often from 0.3 to 0.6, typically approximately 0.5. When the dichloropropanol is obtained in a process starting from synthetic and/or natural glycerol, the 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is commonly greater than or equal to 1.5, often greater than or equal to 3.0,  
25 frequently greater than or equal to 7.0 and very particularly greater than or equal to 20.0. When the dichloropropanol is obtained starting from allyl alcohol, the 1,3-dichloropropan-2-ol:2,3-dichloropropan-1-ol mass ratio is often of the order of 0.1.

By halogenated ketones are meant ketones containing 3 to 18 carbon  
30 atoms, preferably 3 to 12 carbon atoms and, with particular preference, 3 to 6 carbon atoms, and in which one or more hydrogen atoms have been replaced by a halogen atom. They are often chlorinated ketones, and more particularly chloroacetone.

These halogenated ketones may be produced under certain conditions  
35 during and/or prior to the dehydrochlorination of the chlorohydrin in the processes for preparing the chlorohydrin. In the first case, when the

chlorohydrin is dichloropropanol, and without wishing to be tied by any one theory, it is thought that the chloroacetone is essentially generated starting from the isomer 1,3-dichloropropan-2-ol. In the second case, it has been found, surprisingly, that the halogenated ketones may be present in a large amount in the chlorohydrin obtained by a process of hydrochlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. In this case the halogenated ketone content of the chlorohydrin obtained is commonly greater than or equal to 0.005 % by weight, relative to the mixture of the isomers of the chlorohydrin, and often greater than or equal to 0.01 % by weight. Said content is commonly less than or equal to 0.4 % by weight, relative to the mixture of isomers of the chlorohydrin, and preferably less than or equal to 0.3 % by weight.

According to a first variant of the process according to the invention, the treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones is carried out during the dehydrochlorination of the chlorohydrin.

By dehydrochlorination is meant the removal of hydrochloric acid, irrespective of the mechanism of this removal and the ultimate form in which the hydrochloric acid removed is obtained.

The dehydrochlorination may be carried out by any known means, for example by heating the chlorohydrin in the absence of any reactant other than the chlorohydrin, by treating the chlorohydrin with a basic compound, in the presence or absence of a catalyst. It is preferred to carry out the dehydrochlorination by treating the chlorohydrin with a basic compound.

By basic compound is meant basic organic compounds or basic inorganic compounds. Basic inorganic compounds are preferred. These basic inorganic compounds may be oxides, hydroxides and salts of metals, such as carbonates, hydrogen carbonates, phosphates or mixtures thereof, for example. Among the metals, preference is given to alkali metals and alkaline earth metals. Sodium, potassium and calcium and mixtures thereof are particularly preferred. The basic inorganic compounds may be present in the form of solids, liquids or aqueous or organic solutions or suspensions. Aqueous solutions or suspensions are preferred. The solutions and suspensions of NaOH, of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , purified alkaline brine and mixtures thereof are particularly preferred. By purified alkaline brine is meant the caustic soda, containing NaCl, of the kind produced in a diaphragm electrolysis process. The amount of basic compound in the solution or suspension is generally greater than or equal to 1 % by weight, preferably greater than or equal to 4 % by weight and with very particular preference

greater than or equal to 6 % by weight. This amount is commonly less than or equal to 60 % by weight. An amount of approximately 50 % by weight is particularly appropriate.

The basic compound may be used in superstoichiometric,  
5 substoichiometric or stoichiometric amounts with respect to the chlorohydrin. When the basic compound is used in substoichiometric amounts it is usual to use not more than 2 moles of chlorohydrin per mole of base. It is common to use not more than 1.5 moles of chlorohydrin per mole of base and preferably not more than 1.05 moles of chlorohydrin per mole of base. When the basic agent is used  
10 in superstoichiometric amounts use is made of not more than 2 moles of base per mole of chlorohydrin. In this case it is customary to use at least 1.05 moles of base per mole of chlorohydrin.

The water content of the mixture comprising the chlorohydrin and the basic compound is generally greater than or equal to 8 % by weight.

15 When the dehydrochlorination is carried out by treating the chlorohydrin with a basic compound, the reaction mixture may also contain a solvent such as those described in patent US 3,061,615 in the name of SOLVAY SA.

The dehydrochlorination may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a polyhydroxylated  
20 aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction of a polyhydroxylated aliphatic  
25 hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without treatment in between.

Mention is also made of the preparation of an epoxide comprising the  
30 following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon,  
35 water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, (b) at least a

fraction of the reaction mixture obtained in step (a), said fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a), and (c) a basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) so as to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The liquid reaction mixture may be single-phase or biphasic.

The basic dehydrochlorination treatment may be executed in continuous or discontinuous mode.

The duration of the basic treatment or, where appropriate, the residence time of the reactants during the basic treatment is generally greater than or equal to 0.1 s, preferably greater than or equal to 0.3 s and with particular preference greater than or equal to 0.4 s. This duration or this residence time is commonly less than or equal to 2 h, more especially less than or equal to 1 h. The residence time of the reactants is defined as the ratio between the volume of the reactor occupied by the liquid phase or phases and the cumulative flow rate of the reactants.

The basic dehydrochlorination treatment according to the invention is generally carried out at a temperature of at least 0°C. Often this temperature is at least 20°C. Preferably it is at least 30°C. In the process for preparing the epoxide according to the invention, the reaction is generally carried out at a temperature of not more than 140°C. Preferably it is not more than 120°C. In a first particular variant the temperature is from 25 to 50°C. In a second particular variant the temperature is from 50 to 90°C.

In the process for preparing the epoxide according to the invention, the dehydrochlorination is generally carried out at a pressure of at least 0.08 bar absolute. Often this pressure is at least 0.1 bar absolute. Preferably it is at least 0.2 bar absolute. In the process for preparing the epoxide according to the invention, the dehydrochlorination is generally carried out at a pressure of not more than 25 bar absolute. Preferably it is not more than 6 bar absolute. In a first particular variant the pressure is from 0.4 to 0.8 bar absolute. In a second particular variant the pressure is from 1 to 3 bar.

The epoxide which is formed in the process for dehydrochlorinating the chlorohydrin may be removed at the rate at which it is formed, by means of distillation or stripping. Stripping may be carried out using any gas which is inert towards the epoxide. Preference is given to carrying out this stripping with



steam.

Following basic treatment, the halogenated ketone content of the epoxide is commonly less than or equal to 0.01 % by weight, preferably less than or equal to 0.005 % by weight and with very particular preference less than or equal to 0.003 % by weight. Often the epoxide contains at least 0.0001 % by weight of halogenated ketones.

The invention therefore likewise provides an epoxide whose halogenated ketone content is less than or equal to 0.01 % by weight. When the epoxide is epichlorohydrin its purity is preferably greater than or equal to 999 g/kg.

Without wishing to be tied by any one theory, it is thought that the reactivities of the chlorohydrin, the halogenated ketones and the epoxide are such that it is possible to remove the halogenated ketones without adversely affecting the yield of epoxide by judiciously selecting the conditions for dehydrochlorinating the chlorohydrin.

According to a second variant of the process according to the invention, the treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones comprises a distillation, evaporation and/or stripping in the presence of water, this treatment being carried out prior to the dehydrochlorination and enabling the removal of a fraction composed essentially of water and halogenated ketones and the recovery of the chlorohydrin having a reduced halogenated ketone content.

Following this treatment, the halogenated ketone content of the chlorohydrin is commonly less than or equal to 0.1 % by weight relative to the mixture of isomers of the chlorohydrin, preferably less than or equal to 0.04 % by weight and with very particular preference less than or equal to 0.005 % by weight. Often the chlorohydrin contains at least 0.0001 % by weight of halogenated ketones relative to the mixture of isomers of the chlorohydrin.

This treatment is preferably an azeotropic distillation in the presence of water. The reason for this is that it has been found that, when the halogenated ketone is chloroacetone, for example, the water and the chloroacetone form a low-point binary azeotropic mixture, whose composition can be characterized by its boiling temperature, which is 92°C at 1013 mbar. This composition is constituted, at this temperature and pressure, by 28 % by weight of water and 72 % by weight of chloroacetone. Two liquid phases separate after condensation at 25°C; the denser, organic phase contains 95 % by weight of chloroacetone and 5 % by weight of water, while the aqueous phase contains 5 % by weight of chloroacetone and 95 % by weight of water. It has been found that the

exploitation of the properties of liquid/vapour equilibria of the binary water/chloroacetone composition make it possible to remove the chloroacetone from dichloropropanol. The water required for the azeotropic distillation may originate, for example, from a process for synthesizing the dichloropropanol, in particular by chlorination of glycerol, or may be conveyed into the process  
5 subsequently.

The invention hence also provides an azeotropic composition comprising water and chloroacetone.

Figure 1 shows a first particular scheme of plant which can be used to  
10 conduct the process for preparing an epoxide according to the invention.

A distillation column (3) is supplied via line (1) with the chlorohydrin. Water is added to the chlorohydrin via line (2). A stream which contains water and the majority of the halogenated ketones is withdrawn continuously from column (3) via line (4). The residue of the column, containing the purified  
15 chlorohydrin, is withdrawn via line (5). A basic compound is added to the residue of column (3) via line (6) and the mixture obtained supplies a reactor, which can optionally serve as a distillation column (8), via line (7). Steam is introduced into the bottom of the reactor (8) via line (9). A gas stream is withdrawn continuously from reactor (8) via line (10) and supplies a  
20 condenser (12). A liquid stream is withdrawn continuously from reactor (8) via line (11). The condensed stream (13) supplies a phase separator (14). The aqueous phase separated off is returned to the top of reactor (8) by the pipeline (15) in order to ensure reflux. The crude epoxide product constitutes the organic phase separated off, which is withdrawn by the pipeline (16). This crude  
25 epoxide is purified in a distillation sector.

In a first particular aspect of the process according to the invention, chlorohydrin is employed which contains at least a part of the chlorohydrin obtained from a preparation, starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, by reaction with a chlorinating agent. In this aspect the part of the  
30 chlorohydrin obtained from a preparation starting from the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon by reaction with a chlorinating agent makes up in general at least 1 % by weight relative to the total weight of the chlorohydrin, preferably at least 5 % by weight and more particularly at least 35 % by weight. In this particular aspect this fraction is generally not more than 99 % by weight and  
35 preferably not more than 60 % by weight. The extra chlorohydrin, which can be obtained from any one of the other processes for preparing the chlorohydrin that

have been envisaged above, is generally at least 1 % by weight, preferably at least 5 % by weight and more particularly at least 35 % by weight. This fraction is not more than 99 % by weight and preferably not more than 60 % by weight. Among these other processes for preparing the chlorohydrin, preference is given to the hypochlorination of an olefin.

The invention accordingly further provides a first process for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a step of preparing a chlorohydrin by hypochlorinating an olefin,
- (b) a step of preparing the chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, which is carried out in parallel with step (a), and
- (c) a common dehydrochlorination step in which the chlorohydrin obtained in steps (a) and (b) is employed.

Preferably this first process for preparing the epoxide comprises a step of treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones formed in the process.

According to a first embodiment of the first process for preparing the epoxide according to the invention, a mixture of the chlorohydrin obtained in steps (a) and (b) is employed in step (c).

Figure 2 shows a second particular scheme of plant which can be used to conduct the process for preparing an epoxide according to this embodiment.

A distillation column (20) is supplied via line (18) with the chlorohydrin originating from a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon (17). Water is added to the chlorohydrin via line (19). A stream which contains water and halogenated ketones is withdrawn continuously from column (20) via line (21). The residue of the column is withdrawn via line (22) and is mixed with a stream of the chlorohydrin (24) obtained from a reactor for hypochlorinating an olefin (23). A basic compound is added to the mixed stream of the chlorohydrin via line (25), and the mixture obtained supplies a reactor, which can optionally serve as distillation column (27), via line (26). Steam is introduced into the bottom of the reactor (27) via line (28). A gas stream is withdrawn continuously from reactor (27) via line (29) and supplies a condenser (31). A liquid stream is withdrawn continuously from reactor (27) via line (30). The condensed stream (32) supplies a phase separator (33). The aqueous phase separated off is returned to the top of reactor (27) by the pipeline (34), in order to ensure reflux. The crude oxide product constitutes the organic phase separated off, which is withdrawn by the pipeline (35). This crude

epoxide is purified in a distillation sector.

According to a second embodiment of the first process for preparing the epoxide according to the invention, the chlorohydrin obtained in step (a) or in step (b) is employed alternatively or simultaneously in step (c).

5       The invention likewise provides plant for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a reactor for hypochlorinating an olefin, from which exits a reaction mixture containing a chlorohydrin,
- 10       (b) a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from which exits a reaction mixture containing the chlorohydrin, and
- (c) a reactor for dehydrochlorinating which is supplied with the reaction mixtures produced from reactor (a) and from reactor (b).

15       This plant for preparing an epoxide preferably comprises a reactor for the treatment of removing at least part of the halogenated ketones formed in the plant.

      The conditions of step (b) may be those described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA and in application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005. The conditions of step (c) are, for example, as described earlier on above in the present application.

20       Figure 3 shows a third particular scheme of plant which can be used to conduct the process for preparing an epoxide according to the invention.

      A stream of chlorohydrin (37) coming from a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon (36) is mixed with a stream of the chlorohydrin (39) obtained from a reactor for hypochlorinating an olefin (38). A  
25       basic compound is added to the mixed stream of the chlorohydrin via line (40), and the mixture obtained supplies a reactor, which can optionally serve as distillation column (42), via line (41). Steam is introduced into the bottom of the reactor (42) via line (43). A gas stream is withdrawn continuously from reactor (42) via line (44) and supplies a condenser (46). A liquid stream is  
30       withdrawn continuously from reactor (42) via line (45). The condensed stream (47) supplies a phase separator (48). The aqueous phase separated off is returned to the top of reactor (42) by the pipeline (49), in order to ensure reflux. The crude oxide product constitutes the organic phase separated off, which is withdrawn by the pipeline (50). This crude epoxide is purified in a distillation  
35       sector.

      In a second particular aspect of the process according to the invention,

epoxide is obtained at least part of which has come from the separate preparation of the epoxide starting from a chlorohydrin obtained by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent. In this aspect, the part of the chlorohydrin obtained from the preparation starting from the chlorinated aliphatic hydrocarbon by reaction with a chlorinating agent makes up generally at least 1 % by weight relative to the total weight of the epoxide, preferably at least 5 % by weight and more particularly at least 35 % by weight. In this particular aspect this fraction is generally not more than 99 % by weight and preferably not more than 60 % by weight. The extra epoxide may have come from any one of the other processes for preparing the chlorohydrin that were envisaged above and is generally at least 1 % by weight, preferably at least 5 % by weight and more particularly at least 35 % by weight. This fraction is not more than 99 % by weight and preferably not more than 60 % by weight.

Among these other processes for preparing the chlorohydrin, preference is given to hypochlorinating an olefin.

The invention hence additionally provides a second process for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a step of preparing a chlorohydrin by hypochlorinating an olefin,
  - (b) a step of dehydrochlorinating the chlorohydrin obtained in step (a) to give the epoxide in a dehydrochlorination reaction mixture,
  - (c) a step of preparing the chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon,
  - (d) a step of dehydrochlorinating the chlorohydrin obtained in step (c) to give the epoxide in a dehydrochlorination reaction mixture, and
  - (e) a step of separating the epoxide from the dehydrochlorination reaction mixtures, in which the dehydrochlorination reaction mixture containing the epoxide, obtained in steps (b) and (d), is employed,
- and wherein step (b) is consecutive to step (a), step (d) is consecutive to step (c), and the pairing consisting of steps (a) and (b) is parallel to the pairing consisting of steps (c) and (d).

Preferably this second process for preparing an epoxide comprises a step of treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones formed in the process.

According to a first embodiment of the second process for preparing the epoxide according to the invention, a mixture of the epoxide obtained in steps (b) and (d) is employed in step (e).

According to a second embodiment of the second process for preparing the epoxide according to the invention, the epoxide obtained in step (b) or in step (d) is employed alternatively or simultaneously in step (e).

- The invention likewise provides plant for preparing an epoxide,
- 5 comprising :
- (a) a reactor for hypochlorinating an olefin, from which exits a reaction mixture containing a chlorohydrin,
  - (b) a reactor for dehydrochlorinating which is supplied with the reaction mixture produced from reactor (a), and from which exits a reaction mixture
  - 10 containing the epoxide,
  - (c) a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from which exits a reaction mixture containing the chlorohydrin,
  - (d) a reactor for dehydrochlorinating, which is supplied with the reaction mixture produced from reactor (b), and which produces a reaction mixture containing
  - 15 the epoxide, and
  - (e) a separator which is supplied with the reaction mixtures exiting from reactor (b) and from reactor (d),
- and in which reactor (b) is consecutive to reactor (a), reactor (d) is consecutive to reactor (c), and the pairing consisting of reactors (a) and (b) is parallel with the
- 20 pairing consisting of reactors (c) and (d).

This plant for preparing an epoxide preferably comprises a reactor for the treatment of removing at least part of the halogenated ketones formed in the plant.

The conditions of step (c) may be those described in application

25 WO 2005/054167 in the name of SOLVAY SA and in application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20 May 2005. The conditions of steps (c) and (d) are, for example, those described earlier on above in the present application.

The process for preparing the epoxide according to the invention may be

30 integrated into an overall scheme as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide

35 comprising at least a step of purification of the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process for dehydrochlorinating a

chlorohydrin, said chlorohydrin being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

5 It has been proved that it is possible to enhance the capacity of plants for preparing epoxides from fossil raw materials in an economic way without increasing consumption of these raw materials.

Figure 4 shows a fourth particular scheme of plant which can be used to conduct the process for preparing an epoxide according to the invention.

10 A distillation column (54) is supplied with chlorohydrin originating from a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon (51) via line (52). Water is added to the chlorohydrin via line (53). A stream containing water and halogenated ketones is withdrawn continuously from column (54) via line (55). The residue of the column (54) is withdrawn via line (56). A basic compound is added to the residue of the column (54) via line (57), and the  
15 mixture obtained supplies a reactor, which can optionally serve as distillation column (59), via line (58). Steam is introduced into the bottom of reactor (59) via line (60). A gas stream is withdrawn continuously from reactor (59) via line (61) and supplies a condenser (63). A liquid stream is withdrawn continuously from reactor (59) via line (62). The condensed stream (64) supplies  
20 a phase separator (65). The aqueous phase separated off is returned to the top of reactor (59) by the pipeline (66) in order to ensure reflux. The crude epoxide product constitutes the organic phase separated off, which is withdrawn by pipeline (67).

25 Another reactor which can optionally serve as distillation column (71) is supplied with chlorohydrin originating from a reactor for hypochlorinating an olefin (68) via line (69), and a basic compound is added to the chlorohydrin via line (70). Steam is introduced into the bottom of reactor (71) via line (72). A gas stream is withdrawn continuously from reactor (71) via line (73) and supplies a condenser (75). A liquid stream is withdrawn continuously from reactor (71)  
30 via line (74). The condensed stream (76) supplies a phase separator (77). The aqueous phase separated off is returned to the top of reactor (71) by pipeline (78) in order to ensure reflux. The crude epoxide product constitutes the organic phase separated off, which is withdrawn by pipeline (79). The two streams of the crude epoxide are collected beforehand with a view to purification in a  
35 common distillation sector via line (80).

The processes and plant described above are preferred when the epoxide is

ethylene oxide, the chlorohydrin is chloroethanol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethanediol and the olefin is ethylene.

The processes and plant described above are more preferred when the epoxide is propylene oxide, the chlorohydrin is chloropropanol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propanediol and the olefin is propylene.

The processes and plant described above are particularly preferred when the epoxide is glycidol, the chlorohydrin is chloropropanediol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the olefin is allyl chloride.

The processes and plant described above are very particularly preferred when the epoxide is epichlorohydrin, the chlorohydrin is dichloropropanol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the olefin is allyl chloride.

When the epoxide is epichlorohydrin the processes and plant for preparing the epoxide may be followed by processes and plant for producing epoxy resins.

The examples below illustrate the invention, but without limiting it.

#### Example 1

84 g of concentrated aqueous sodium hydroxide solution at 50 % by weight (1.05 mol) are added to a solution of 129 g of 1,3-dichloropropan-2-ol in 950 ml of water. The dichloropropanol contains 3 g/kg of chloroacetone. After 1 minute of reaction at ambient temperature the conversion of the 1,3-dichloropropan-2-ol is complete, the selectivity for epichlorohydrin is 99.9 % and the relative chloroacetone content relative to the epichlorohydrin produced is reduced to 11 mg/kg. The selectivity for products of hydrolysis of epichlorohydrin is 0.1 %.

#### Example 2

A mixture of 434.6 g of 1,3-dichloropropan-2-ol containing 3.7 g/kg of chloroacetone was distilled following addition of 66.5 g of water.

The distillation was carried out under atmospheric pressure by means of an adiabatic plate column surmounted by a device allowing a part of the vapour phase to flow back at the top of the column. The reflux ratio at the top of the column was set at 57 %.

The results table below describes the composition of the various fractions collected :



| Fraction             | Temperature<br>at head of<br>column | Mass   | Chloro-<br>acetone | 1,3<br>Dichloro-<br>propan-2-ol | Water |
|----------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|---------------------------------|-------|
|                      | °C                                  | g      | g/kg               | g/kg                            | g/kg  |
| Starting mixture     |                                     | 488.7  | 3.2                | 864.2                           | 132.6 |
| Distilled fraction 1 | 94                                  | 1.77   | 56                 | 181                             | 762   |
| Distilled fraction 2 | 99                                  | 3.54   | 32                 | 231                             | 737   |
| Distilled fraction 3 | 99                                  | 3.33   | 25                 | 241                             | 734   |
| Distilled fraction 4 | 98                                  | 7.87   | 23                 | 283                             | 695   |
| Distilled fraction 5 | 95                                  | 11.62  | 26                 | 261                             | 713   |
| Distilled fraction 6 | 97                                  | 12.3   | 25                 | 227                             | 749   |
| Residue in boiler    |                                     | 433.80 | 1                  | 927                             | 72    |

40.43 g of distillate were harvested in 6 fractions, and each distillate fraction was biphasic. The concentrations given in the table relate to the sum of the two phases. This distillation made it possible to remove 60 % of the chloroacetone initially present, with a total loss limited to 1.8 % of

5 1,3-dichloropropan-2-ol in the distillates.

## CLAIMS

1. Process for preparing an epoxide, wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment to remove at least part of the halogenated ketones formed.

5        2. Process according to Claim 1, wherein the epoxide is prepared by dehydrochlorinating a chlorohydrin.

3. Process according to Claim 2, wherein at least a fraction of the chlorohydrin is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

10

4. Process according to Claim 3, wherein the polyhydroxylated hydrocarbon is obtained starting from renewable raw materials.

5. Process according to any one of Claims 2 to 4, wherein the treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones is carried out during the dehydrochlorination.

15

6. Process according to any one of Claims 2 to 5, wherein the dehydrochlorination is carried out by treating the chlorohydrin with a basic compound, the basic compound being selected from aqueous suspensions or solutions of NaOH, of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , purified alkaline brine and mixtures thereof.

20        7. Process according to any one of Claims 2 to 6, wherein the halogenated ketones are present in the chlorohydrin, the treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones comprises a distillation, evaporation and/or stripping in the presence of water, this treatment being carried out prior to the dehydrochlorination and enabling the removal of a fraction composed essentially of water and halogenated ketones and the recovery of the chlorohydrin having a reduced halogenated ketone content.

25

8. Process according to Claim 7, wherein the halogenated ketone content of the chlorohydrin following the treatment is less than or equal to 0.1 % by weight and greater than or equal to 0.0001 % by weight.

9. Process according to any one of Claims 2 to 8, wherein the dehydrochlorination is carried out in batch mode or in continuous mode for a reactant residence time or duration greater than or equal to 0.1 s and less than or equal to 2 h and at a temperature of at least 0°C and not more than 140°C at a pressure of at least 0.8 bar absolute and not more than 25 bar absolute.

10. Process for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a step of preparing a chlorohydrin by hypochlorinating an olefin,
- (b) a step of preparing the chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, which is carried out in parallel with step (a), and
- 10 (c) a common dehydrochlorination step in which the chlorohydrin obtained in steps (a) and (b) is employed.

11. Process for preparing an epoxide according to Claim 10, comprising a step of treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones formed in the process.

15 12. Process for preparing an epoxide according to Claim 10 or 11, wherein a mixture of the chlorohydrin obtained in steps (a) and (b) is employed in step (c).

13. Process for preparing an epoxide according to Claim 10 or 11, wherein the chlorohydrin obtained in step (a) or in step (b) is employed alternatively or simultaneously in step (c).

14. Process for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a step of preparing a chlorohydrin by hypochlorinating an olefin,
- (b) a step of dehydrochlorinating the chlorohydrin obtained in step (a) to give the epoxide in a dehydrochlorination reaction mixture,
- 25 (c) a step of preparing the chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon,
- (d) a step of dehydrochlorinating the chlorohydrin obtained in step (c) to give the epoxide in a dehydrochlorination reaction mixture, and

(e) a step of separating the epoxide from the dehydrochlorination reaction mixtures, in which the dehydrochlorination reaction mixture containing the epoxide, obtained in steps (b) and (d), is employed,

5 and wherein step (b) is consecutive to step (a), step (d) is consecutive to step (c), and the pairing consisting of steps (a) and (b) is parallel to the pairing consisting of steps (c) and (d).

15 15. Process for preparing an epoxide according to Claim 14, comprising a step of treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones formed in the process.

10 16. Process for preparing an epoxide according to Claim 14 or 15, wherein a mixture of the epoxide obtained in steps (b) and (d) is employed in step (e).

17. Process for preparing an epoxide according to Claim 14 or 15, wherein the epoxide obtained in step (b) or in step (d) is employed alternatively or simultaneously in step (e).

15 18. Process according to any one of Claims 14 to 17, wherein the olefin is selected from ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

20 19. Process according to any one of Claims 3 to 18, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

20. Process according to any one of Claims 2 to 19, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

25 21. Process according to any one of Claims 10 to 20, wherein the epoxide is selected from ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

30 22. Process according to any one of Claims 10 to 21, wherein the epoxide is epichlorohydrin, the chlorohydrin is dichloropropanol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the olefin is allyl chloride.

23. Process according to any one of Claims 1 to 22, wherein the halogenated ketone is chloroacetone.

24. Process according to any one of Claims 3 to 23, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol obtained during the  
5 production of biodiesel or during conversions of animal or vegetable oils and fats, the conversions being selected from saponification, transesterification and hydrolysis reactions.

25. Process according to Claim 24, wherein the transesterification reaction is performed in the presence of a heterogeneous catalyst.

10 26. Plant for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a reactor for hypochlorinating an olefin, from which exits a reaction mixture containing a chlorohydrin,
- (b) a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from which exits a reaction mixture containing the chlorohydrin, and
- 15 (c) a reactor for dehydrochlorinating which is supplied with the reaction mixtures produced from reactor (a) and from reactor (b).

27. Plant for preparing an epoxide according to Claim 26, comprising a reactor for the treatment of removing at least part of the halogenated ketones formed in the plant.

20 28. Plant for preparing an epoxide, comprising :

- (a) a reactor for hypochlorinating an olefin, from which exits a reaction mixture containing a chlorohydrin,
- (b) a reactor for dehydrochlorinating which is supplied with the reaction mixture produced from reactor (a), and from which exits a reaction mixture  
25 containing the epoxide,
- (c) a reactor for chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from which exits a reaction mixture containing the chlorohydrin,

(d) a reactor for dehydrochlorinating, which is supplied with the reaction mixture produced from reactor (b), and from which exits a reaction mixture containing the epoxide, and

5 (e) a separator which is supplied with the reaction mixtures exiting from reactor (b) and from reactor (d),

and in which reactor (b) is consecutive to reactor (a), reactor (d) is consecutive to reactor (c), and the pairing consisting of reactors (a) and (b) is parallel with the pairing consisting of reactors (c) and (d).

10 29. Plant for preparing an epoxide according to Claim 28, comprising a reactor for the treatment of removing at least part of the halogenated ketones formed in the plant.

30. Plant according to any one of Claims 26 to 29, wherein the olefin is selected from ethylene, propylene, allyl chloride and mixtures of at least two thereof.

15 31. Plant according to any one of Claims 26 to 30, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two thereof.

20 32. Plant according to any one of Claims 26 to 31, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.

33. Plant according to any one of Claims 26 to 32, wherein the epoxide is selected from ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

25 34. Plant according to Claim 33 or 34, wherein the epoxide is epichlorohydrin, the chlorohydrin is dichloropropanol, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the olefin is allyl chloride.

35. Azeotropic composition comprising water and chloroacetone.

30 36. Epoxide whose halogenated ketone content is less than or equal to 0.01 % by weight.

37. Epoxide according to Claim 36, where the epoxide is epichlorohydrin.

38. Epichlorohydrin according to Claim 37 whose purity is greater than or equal to 999 g/kg.

## ABSTRACT

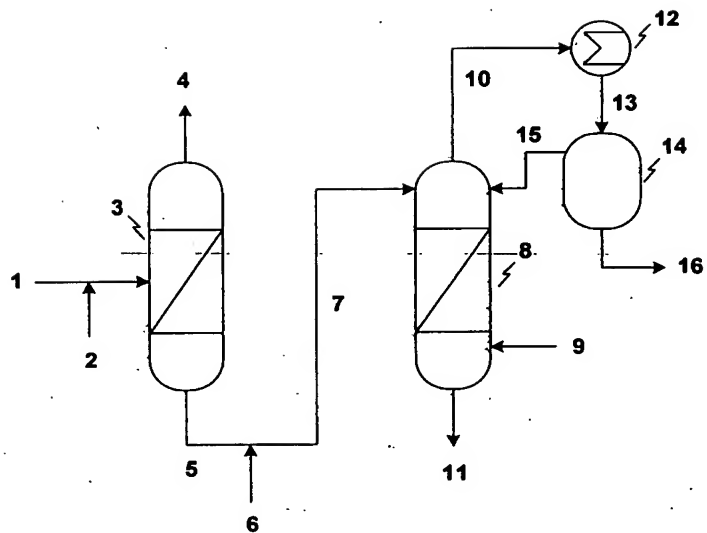
### Process for preparing an epoxide

Process for preparing an epoxide, wherein halogenated ketones are formed as by-products and there is at least one treatment intended to remove at least part of the halogenated ketones formed.

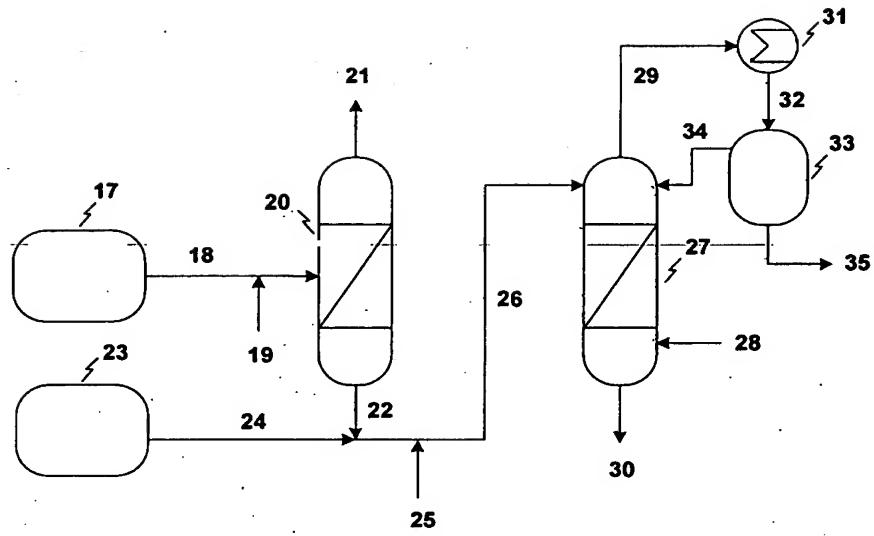
No figure.



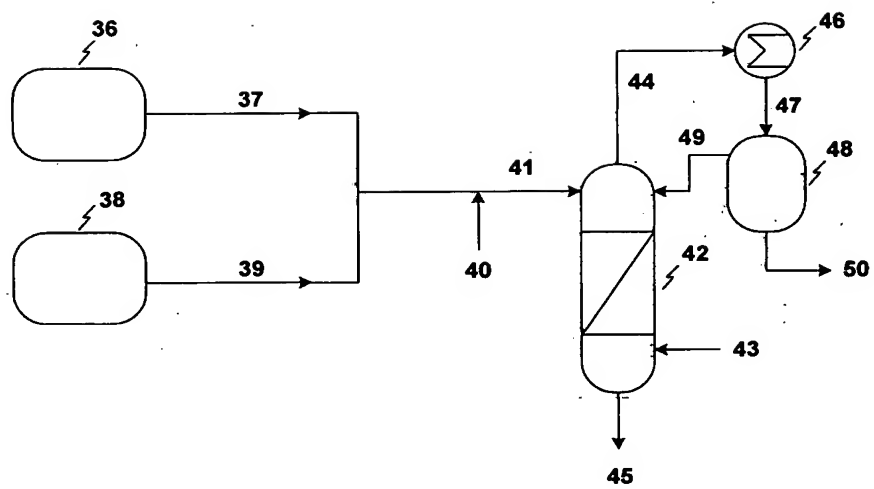
**Figure 1**



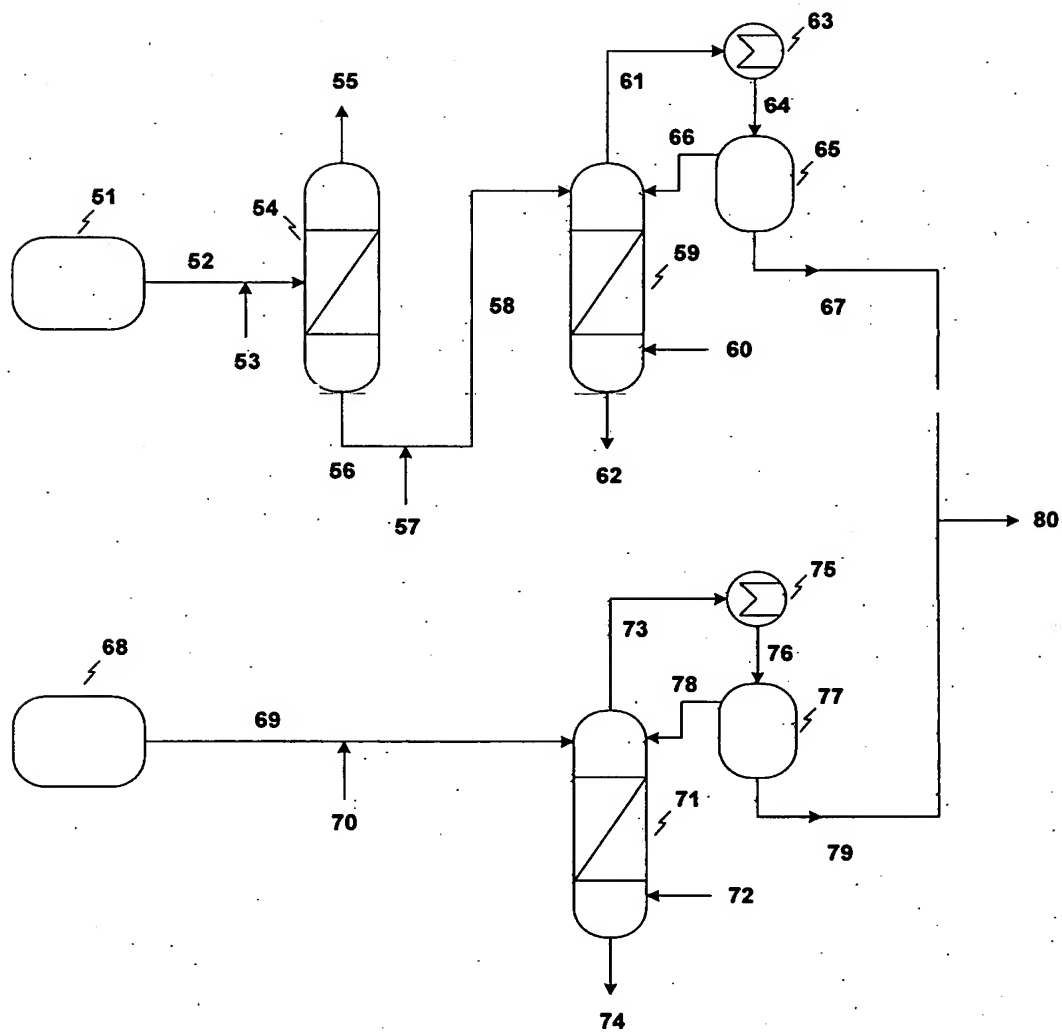
**Figure 2**



**Figure 3**



**Figure 4**



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 septembre 2006 (28.09.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2006/100311 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
C07D 303/08 (2006.01) C07C 29/62 (2006.01)  
C07D 301/26 (2006.01) C07C 31/34 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne-etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue  
De Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2006/062437

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
05104321.4 20 mai 2005 (20.05.2005) EP  
0505120 20 mai 2005 (20.05.2005) FR  
60/734,635 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,657 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,636 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,627 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,634 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,658 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,637 8 novembre 2005 (08.11.2005) US  
60/734,659 8 novembre 2005 (08.11.2005) US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai men-  
tionné à l'article 21.2)a)
- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport
- sans classification; titre et abrégé non vérifiés par  
l'administration chargée de la recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue Du  
Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : GILBEAU,  
Patrick [BE/BE]; Chemin De La Fontenelle, 20, B-7090  
Braine-le-Comte (BE).

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN EPOXIDE

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UN EPOXYDE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and comprising at least one treatment designed to eliminate at least part of the halogenated ketones formed.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées.

WO 2006/100311 A2

Procédé de fabrication d'un époxyde

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4, déposées le 20 mai 2005 et des demandes de brevet US provisoires 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 60/734636, déposées le 8 novembre 2005, dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un époxyde. Les époxydes sont des matières premières importantes pour la production d'autres composés.

10 L'oxyde d'éthylène est utilisé par exemple pour la production d'éthylène glycol, de di et polyéthylène glycols, de mono-, di- et triéthanamines, etc. (voir K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 149). L'oxyde de propylène est un intermédiaire important dans la fabrication de 1,2-propylène glycol, de dipropylène glycol, d'éthers du propylène glycol, d'isopropylamines etc. (voir K. Weissmerl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 275). L'épichlorhydrine est une matière première importante pour la production de glycérol, de résines époxy, d'élastomères synthétiques, d'éthers de glycidyle, de résines polyamides, etc. (voir Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, 20 Vol. A9, p.539).

25 Dans la production industrielle de l'oxyde de propylène, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : hypochloration du propylène en monochloropropanol et déshydrochloration du monochloropropanol en oxyde de propylène par une solution aqueuse alcaline.

30 Dans la production industrielle de l'épichlorhydrine, la technologie la plus utilisée comprend les étapes suivantes : chloration substitutive radicalaire à haute température du propylène en chlorure d'allyle, hypochloration du chlorure d'allyle ainsi synthétisé en dichloropropanol et déshydrochloration du dichloropropanol en épichlorhydrine par une solution aqueuse alcaline. Une autre technologie utilisée à plus petite échelle comprend les étapes suivantes : acétoxylation catalytique du propylène en acétate d'allyle, hydrolyse de l'acétate

- 2 -

d'allyle en alcool allylique, chloration catalytique de l'alcool allylique en dichloropropanol et déshydrochloration alcaline du dichloropropanol en épichlorhydrine. D'autres technologies qui n'ont pas encore reçu d'application industrielle peuvent être envisagées parmi lesquelles l'oxydation catalytique  
5 directe du chlorure d'allyle en épichlorhydrine au moyen de peroxyde d'hydrogène ou la chloration du glycérol en dichloropropanol suivie d'une déshydrochloration alcaline du dichloropropanol ainsi formé en épichlorhydrine.

Conformément à l'invention, on a découvert qu'un problème, notamment lorsque l'on met en œuvre des chlorhydrines obtenues par chloration  
10 d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés dans une réaction de déshydrochloration, est la présence de cétones halogénées formées comme sous-produits. Ces cétones halogénées peuvent présenter des températures d'ébullition voisines de celles des époxydes et être difficilement séparables par une opération de distillation. Conformément à l'invention, on a également  
15 découvert que les cétones halogénées, même à faible concentration, sont responsables du développement d'une coloration indésirable de l'époxyde ou des produits fabriqués au départ de celui-ci. C'est plus particulièrement le cas pour la chloroacétone formée dans le procédé de déshydrochloration du dichloropropanol pour former de l'épichlorhydrine.

20 On a aussi découvert que, de façon surprenante, on pouvait éliminer ces cétones lors de la fabrication de l'époxyde.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des  
25 cétones halogénées formées.

L'invention concerne plus spécifiquement un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées, et dans lequel on effectue la fabrication de  
30 l'époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine.

La chlorhydrine peut être obtenue par un procédé d'hypochloration d'une oléfine ou par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou d'un mélange d'entre eux.

35 L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone.

Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol et l'épichlorhydrine.

L'expression « oléfine » est utilisée ici pour décrire un composé comportant au moins une liaison double carbone-carbone. Généralement le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les oléfines préférées sont l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyl (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation  $sp^3$ . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$  portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol



- 4 -

(chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et un acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol,

le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

La chlorhydrine dans le procédé selon l'invention peut être obtenue au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières  
5 renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque la chlorhydrine est  
10 le dichloropropanol, ou le chloropropanediol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque la chlorhydrine est le  
15 chloroéthanol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque la chlorhydrine est le monochloropropanol, le  
20 propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène-glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du  
25 glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse  
30 catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol naturel » ou  
35 par « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables », on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel

- 6 -

ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de transestérification ou d'hydrolyse.

5 Parmi les huiles utilisables pour fabriquer le glycérol naturel, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

10 On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses d'équarrissage.

15 Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

20 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

30 Le chloroéthanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration de l'éthylène et de chloration de l'éthylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés. Le procédé de chloration de l'éthylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

35 Le chloropropanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration du propylène et de chloration du propylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés.

Le procédé de chloration du propylène glycol « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

Le chloropropanediol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Le procédé de chloration du glycérol

5 « synthétique » et/ou « naturel » est préféré.

Le dichloropropanol peut être obtenu au départ de ces matières premières par n'importe quel procédé. Les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle, de chloration de l'alcool allylique et de chloration du glycérol « synthétique » et/ou « naturel » sont préférés. Le procédé de chloration du glycérol

10 « synthétique » et/ou « naturel » est particulièrement préféré.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, il est préférable qu'au moins une fraction de la chlorhydrine soit fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être « synthétique » ou « naturel » aux sens

15 définis ci-dessus.

Dans le procédé de fabrication selon l'invention, lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, le glycérol « naturel » c'est-à-dire obtenu au cours de la fabrication de biodiesel, ou au cours de transformations de graisses ou huiles, d'origine végétale ou animale, les transformations étant sélectionnées parmi les

20 réactions de saponification, de trans-estérification et d'hydrolyse, est préféré. Le glycérol obtenu par trans-estérification de graisses ou huiles, d'origine végétale ou animale, et dans lequel la trans-estérification est réalisée en présence d'un catalyseur hétérogène, est particulièrement préféré. Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, le hydrocarbure aliphatique

25 polyhydroxylé peut être tel que décrit dans la demande de brevet « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou

30 égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Un premier avantage lié à ce dernier type de glycérol est qu'il ne contient pas ou peu de métaux. Ces métaux peuvent être gênants dans certaines étapes de

35

la fabrication du dichloropropanol, comme par exemple des étapes de traitement de résidus. Un second avantage lié à ce dernier type de glycérol est qu'il ne contient pas ou peu de composés organiques lourds qui peuvent s'accumuler dans la fabrication du dichloropropanol. Les opérations de purge destinées à éliminer ces produits organiques lourds peuvent en conséquence être réduites.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la mise en œuvre de la chlorhydrine obtenue au départ de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé par réaction avec un agent de chloration, peut être effectuée par exemple selon le procédé décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être un produit brut ou un produit épuré tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Le produit brut peut contenir des acides gras, des esters d'acides gras tels qu'en particulier des monoglycérides ou des diglycérides, éventuellement en combinaison avec de l'eau et/ou un sel de métal. On préfère utiliser un glycérol épuré c'est-à-dire contenant au moins 80 % et au plus 99,9 % en poids de glycérol, au moins 0,1 % et au plus 20 % en poids d'eau, au moins 1 mg/kg et au plus 0,1 % en poids d'aldéhyde et au moins 10 mg/kg et au plus 10 % en poids de méthanol et /ou d'éthanol.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,01 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 2 mg/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

5 Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

10 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

15 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

20 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

25 Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

30 Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être le chlorure d'hydrogène et/ou l'acide chlorhydrique tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la page 6, ligne 2.

Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl di-isocyanate (MDI) ou de toluène di-isocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux

ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre, issu d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de chlorométhanés et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre-eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanés, les chloroéthanés, les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.



Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanés, les fluoroéthanés, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

5 Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le sélénium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

10 Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanés et/ou d'un procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800°C.

15 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, l'agent de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ne contient pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

20 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, peut-être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus  
25 particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant  
30 aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une  
35 chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé,

ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène, et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

10 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée dans un milieu réactionnel, tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé continu de fabrication de chlorhydrines » déposée au nom de  
15 SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange  
20 d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et  
25 inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

30 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide  
35 carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition

atmosphérique supérieur ou égal à 200°C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être effectuée à  
5 une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20°C et d'au plus 160°C, d'une pression d'au moins 0,3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un  
10 temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le  
15 chloéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le dioxanne, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de  
20 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut être effectuée en  
25 présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence:

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une  
30 chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique  
35 poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar

- 15 -

absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester  
5 d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée en mode batch ou en mode continu. Le mode continu est particulièrement préféré.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction de chloration de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, est  
10 préférentiellement effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

15 Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

20 Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

25 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins  
30 ou alcalino-terreux.

Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

35 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou

polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un  
5 intermédiaire réactionnel.

Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou être de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande  
10 WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi  
15 les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de fabrication de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la  
20 chlorhydrine.

Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, les intermédiaires  
25 réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Mention particulière  
30 est faite d'une séparation par distillation azéotropique d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation. Ces autres composés sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur et le  
35 solvant, le solvant, le catalyseur, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous-produits de la réaction.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, peut être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20 mai 2005 dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est une opération de filtration. Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport

entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

5 Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou des mélanges d'entre eux, peut être effectuée selon les modes  
10 tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure  
15 aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à  
20 l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse, à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

25 Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de  
30 l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le  
35 contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur. Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant du de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont les contenus sont ici incorporés par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau, (b) on soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine, et (c) on soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.



L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation. Dans le procédé de fabrication l'époxyde selon l'invention, la séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent être effectués selon des modes  
5 tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

10 Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 /kg, un agent oxydant et un acide  
15 organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800°C.

20 Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800°C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi  
25 les opérations de décantation, de filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de  
30 composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement  
35 moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des

réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le chloroéthanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids de l' isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol et que ce dernier est obtenu dans un procédé au départ de chlorure d'allyle, le mélange d'isomères présente un rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol qui est souvent de 0,3 à 0,6, typiquement d'environ 0,5. Lorsque le dichloropropanol est obtenu dans un

procédé au départ de glycérol synthétique et/ou naturel, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloropropane-1-ol est habituellement supérieur ou égal à 1,5, souvent supérieur à ou égal à 3,0, fréquemment supérieur ou égal à 7,0 et tout particulièrement supérieur ou égal à 20,0. Lorsque le

5 dichloropropanol est obtenu au départ d'alcool allylique, le rapport massique 1,3-dichloropropane-2-ol : 2,3-dichloro-propane-1-ol est souvent de l'ordre de 0,1.

Par cétones halogénées, on entend désigner les cétones comprenant de 3 à 18 atomes de carbone, de préférence de 3 à 12 atomes de carbone et de façon

10 particulièrement préférée de 3 à 6 atomes de carbone, et dans lesquelles un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un atome d'halogène. Il s'agit souvent de cétones chlorées et plus particulièrement de la chloroacétone.

Ces cétones halogénées peuvent être produites dans certaines conditions lors de la déshydrochloration de la chlorhydrine et ou préalablement à celle-ci,

15 dans les procédés de fabrication de la chlorhydrine. Dans le premier cas, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, et sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on pense que la chloroacétone est essentiellement générée au départ de l'isomère 1,3-dichloropropane-2-ol. Dans le second cas, on a découvert de façon surprenante que les cétones halogénées peuvent être

20 présentes en grande quantité dans la chlorhydrine obtenue par un procédé d'hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Dans ce cas, la teneur de la chlorhydrine obtenue en cétones halogénées est habituellement supérieure ou égale à 0,005 % en poids par rapport au mélange des isomères de la chlorhydrine et souvent supérieure ou égale à 0,01 % en poids. Cette teneur

25 est habituellement inférieure ou égale à 0,4 % en poids par rapport au mélange des isomères de la chlorhydrine et de préférence inférieure ou égale à 0,3 % en poids.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, le traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées est effectué

30 pendant la déshydrochloration de la chlorhydrine.

Par déshydrochloration, on entend désigner l'élimination d'acide chlorhydrique, quel que soit le mécanisme de cette élimination et la forme ultime sous laquelle se retrouve l'acide chlorhydrique éliminé.

La déshydrochloration peut être effectuée par tout moyen connu, par

35 exemple par chauffage de la chlorhydrine en absence de réactif autre que la chlorhydrine, par traitement de la chlorhydrine par un composé basique, en

présence ou non d'un catalyseur. On préfère effectuer la déshydrochloration en traitant la chlorhydrine par un composé basique.

Par composé basique, on entend désigner des composés organiques basiques ou des composés inorganiques basiques. Les composés inorganiques basiques sont préférés. Ces composés inorganiques basiques peuvent être des oxydes, des hydroxydes et des sels de métaux, comme des carbonates, des hydrogénocarbonates, des phosphates ou leurs mélanges, par exemple. Parmi les métaux, les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférés. Le sodium, le potassium et le calcium et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Les composés inorganiques basiques peuvent se présenter sous la forme de solides, de liquides, de solutions ou de suspensions aqueuses ou organiques. Les solutions ou les suspensions aqueuses sont préférées. Les solutions et suspensions de NaOH, de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la saumure alcaline épurée et leurs mélanges sont particulièrement préférés. Par saumure alcaline épurée, on entend désigner de la soude caustique qui contient du NaCl telle que celle produite dans un procédé d'électrolyse à diaphragme. La teneur en composé basique dans la solution ou la suspension est généralement supérieure ou égale à 1 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 4 % en poids et de façon tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 6 % en poids. Cette teneur est habituellement inférieure ou égale à 60 % en poids. Une teneur d'environ 50 % en poids convient particulièrement bien.

Le composé basique peut être utilisé en quantités sur-stoechiométriques, sous-stoechiométriques ou stoechiométriques par rapport à la chlorhydrine. Lorsque le composé basique est utilisé en quantités sous-stoechiométriques, on utilise généralement au plus 2 moles de chlorhydrine par mole de base. On utilise souvent au plus 1,5 mole de chlorhydrine par mole de base et de préférence au plus 1,05 mole de chlorhydrine par mole de base. Lorsque l'agent basique est utilisé en quantités sur-stoechiométriques, on utilise au plus 2 mole de base par mole de chlorhydrine. Dans ce cas, on utilise généralement au moins de 1,05 mole de base par mole de chlorhydrine.

La teneur en eau du mélange comprenant la chlorhydrine et le composé basique est généralement supérieure à 8 % en poids.

Lorsque la déshydrochloration est réalisée par traitement de la chlorhydrine par un composé basique, le milieu de réaction peut aussi contenir un solvant tels que ceux décrits dans le brevet US 3,061,615 au nom de SOLVAY SA

La déshydrochloration peut être effectuée comme décrit décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont le  
5 contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu  
10 réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre  
15 eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu  
20 réactionnel, (b) on soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a), et (c) on ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les  
25 esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Le milieu liquide de réaction peut être monophasique ou biphasique.

Le traitement basique de déshydrochloration peut être mené en mode continu ou discontinu.

30 La durée du traitement basique ou le cas échéant, le temps de séjour des réactifs lors du traitement basique est généralement supérieur ou égal à 0,1 s, de préférence supérieur ou égal à 0,3 s et de façon particulièrement préférée supérieur ou égal à 0,4 s. Cette durée ou ce temps de séjour est habituellement inférieur ou égal à 2 h, plus spécialement inférieur ou égal à 1 h. Le temps de  
35 séjour des réactifs est défini comme le rapport entre le volume du réacteur occupé par la ou les phases liquides et le débit cumulé des réactifs.

Le traitement basique de déshydrochloration selon l'invention est généralement effectué à une température d'au moins 0°C. Souvent cette température est d'au moins 20°C. De préférence, elle est d'au moins 30°C. Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la réaction est  
5 généralement effectuée à une température d'au plus 140°C. De préférence elle est d'au plus 120°C. Dans une première variante particulière, la température est de 25 à 50°C. Dans une deuxième variante particulière, la température est de 50 à 90°C.

Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la  
10 déshydrochloration est généralement effectuée à une pression d'au moins 0,08 bar absolu. Souvent cette pression est d'au moins 0,1 bar absolu. De préférence elle est d'au moins 0,2 bar absolu. Dans le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, la déshydrochloration est généralement effectuée à une pression d'au plus 25 bar absolu. De préférence elle est d'au plus 6 bar  
15 absolu. Dans une première variante particulière, la pression est de 0,4 à 0,8 bar absolu. Dans une deuxième variante particulière, la pression est de 1 à 3 bar.

L'époxyde qui est formé dans le procédé de déshydrochloration de la chlorhydrine, peut être éliminé au fur et à mesure de sa formation, par distillation ou stripping. Le stripping peut être effectué au moyen de n'importe quel gaz  
20 inerte vis-à-vis de l'époxyde. On préfère effectuer ce stripping à la vapeur d'eau.

Après traitement basique, la teneur en cétones halogénées de l'époxyde est habituellement inférieure ou égale à 0,01 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,005 % en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,003 % en poids. Souvent, l'époxyde contient au moins 0,0001 % en  
25 poids de cétones halogénées.

L'invention se rapporte donc également à un époxyde dont la teneur en cétones halogénées est inférieure ou égale à 0,01 % en poids. Lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, sa pureté est de préférence supérieure ou égale à 999 g/kg.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on pense que les  
30 réactivités de la chlorhydrine, des cétones halogénées et de l'époxyde sont telles qu'il est possible d'éliminer les cétones halogénées sans affecter le rendement en époxyde en choisissant judicieusement les conditions de déshydrochloration de la chlorhydrine.

Selon une seconde variante du procédé selon l'invention, le traitement  
35 destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées comprend une distillation, une évaporation et/ou un stripping en présence d'eau, ce traitement

est effectué préalablement à la déshydrochloration, et il permet d'éliminer une fraction constituée essentiellement d'eau et de cétones halogénées, et de récupérer de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en cétones halogénées.

5       Après ce traitement, la teneur en cétones halogénées de la chlorhydrine est habituellement inférieure ou égale à 0,1 % en poids par rapport au mélange des isomères de la chlorhydrine, de préférence inférieure ou égale à 0,04 % en poids et de manière tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0.005 % en poids. Souvent, la chlorhydrine contient au moins 0,0001 % en poids de cétones halogénées par rapport au mélange au mélange des isomères de la chlorhydrine.

10       Ce traitement est de préférence une distillation azéotropique en présence d'eau. On a en effet découvert que lorsque la cétone halogénée est la chloroacétone par exemple, l'eau et la chloroacétone forment un mélange azéotropique binaire à point bas, dont la composition peut être caractérisée par sa température d'ébullition qui est de 92°C à 1013 mbar. Cette composition est  
15       constituée, à cette température et pression de 28 % en poids d'eau et de 72 % en poids de chloroacétone. Deux phases liquides se séparent après condensation à 25°C ; la phase organique plus dense contient 95 % en poids de chloroacétone et 5 % en poids d'eau tandis que la phase aqueuse contient 5 % en poids de chloroacétone et 95 % en poids d'eau. On a découvert que l'exploitation des  
20       propriétés des équilibres liquide-vapeur de la composition binaire eau-chloroacétone permettait d'enlever la chloroacétone du dichloropropanol. L'eau nécessaire à la distillation azéotropique peut provenir par exemple d'un procédé de synthèse du dichloropropanol, en particulier par chloration du glycérol ou être amenée ultérieurement dans le procédé.

25       L'invention se rapporte dès lors aussi à une composition azéotropique comprenant de l'eau et de la chloroacétone.

La figure 1 montre un premier schéma particulier d'une installation qui peut être utilisée pour conduire le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention.

30       Une colonne de distillation (3) est alimentée via la ligne (1) avec de la chlorhydrine. De l'eau est ajoutée à la chlorhydrine via la ligne (2). Un flux qui contient de l'eau et la majeure partie des cétones halogénées est continuellement soutiré de la colonne (3) via la ligne (4). Le résidu de la colonne contenant la chlorhydrine épurée est soutiré via la ligne (5). Un composé basique est ajouté  
35       au résidu de la colonne (3) via la ligne (6) et le mélange obtenu alimente un réacteur pouvant éventuellement servir de colonne de distillation (8) via la

ligne (7). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (8) via la ligne (9). Un flux gazeux est continuellement soutiré du réacteur (8) via la ligne (10) et alimente un condenseur (12). Un flux liquide est continuellement soutiré du réacteur (8) via la ligne (11). Le flux condensé (13) alimente un décanteur (14).

- 5 La phase aqueuse décantée est renvoyée dans le haut du réacteur (8) par la canalisation (15) afin d'assurer un reflux. L'époxyde brut produit constitue la phase organique décantée qui est soutirée par la canalisation (16). Cet époxyde brut est purifié dans un secteur de distillation.

- 10 Dans un premier aspect particulier du procédé selon l'invention, on met en œuvre de la chlorhydrine contenant au moins une partie de la chlorhydrine issue d'une fabrication au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé par réaction avec un agent de chloration. Dans cet aspect, la partie de la chlorhydrine issue d'une fabrication au départ de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé par réaction avec un agent de chloration, constitue généralement au
- 15 moins 1 % en poids par rapport au poids total de la chlorhydrine, de préférence au moins 5 % en poids, et plus particulièrement au moins 35 % en poids. Dans cet aspect particulier, cette fraction est généralement d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids. L'appoint de la chlorhydrine pouvant être issu de l'un quelconque des autres procédés de fabrication de la chlorhydrine
- 20 envisagés ci-dessus est généralement d'au moins de 1 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, et plus particulièrement d'au moins 35 % en poids. Cette fraction est d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids. Parmi ces autres procédés de fabrication de la chlorhydrine, l'hypochloration d'une oléfine est préférée.

- 25 L'invention concerne dès lors aussi un premier procédé de fabrication d'un époxyde comprenant :

- (a) une étape de fabrication d'une chlorhydrine par hypochloration d'une oléfine  
(b) une étape de fabrication de la chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, effectuée en parallèle avec l'étape (a), et
- 30 (c) une étape commune de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre de la chlorhydrine obtenue selon les étapes (a) et (b).

De préférence, ce premier procédé de fabrication de l'époxyde comprend une étape de traitement destinée à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées dans le procédé.



Selon un premier mode de réalisation du premier procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, on met en œuvre à l'étape (c) un mélange de la chlorhydrine obtenue selon les étapes (a) et (b).

5 La figure 2 montre un deuxième schéma particulier d'une installation qui peut être utilisée pour conduire le procédé de fabrication d'un époxyde selon ce mode de réalisation.

Une colonne de distillation (20) est alimentée via la ligne (18) avec de la chlorhydrine provenant d'un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé (17). De l'eau est ajoutée à la chlorhydrine via la  
10 ligne (19). Un flux qui contient de l'eau et des cétones halogénées est continuellement soutiré de la colonne (20) via la ligne (21). Le résidu de la colonne est soutiré via la ligne (22) et est mélangé à un flux de la chlorhydrine (24) issu d'un réacteur d'hypochloration d'une oléfine (23). Un composé basique est ajouté au flux mixte de la chlorhydrine via la ligne (25) et le  
15 mélange obtenu alimente un réacteur pouvant éventuellement servir de colonne de distillation (27) via la ligne (26). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (27) via la ligne (28). Un flux gazeux est continuellement soutiré du réacteur (27) via la ligne (29) et alimente un condenseur (31). Un flux liquide est continuellement soutiré du réacteur (27) via la ligne (30). Le flux condensé (32)  
20 alimente un décanteur (33). La phase aqueuse décantée est renvoyée dans le haut du réacteur (27) par la canalisation (34) afin d'assurer un reflux. L'époxyde brut produit constitue la phase organique décantée qui est soutirée par la canalisation (35). Cet époxyde brut est purifié dans un secteur de distillation.

25 Selon un deuxième mode de réalisation du premier procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, on met en œuvre à l'étape (c) alternativement ou simultanément de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (a) ou selon l'étape (b).

L'invention concerne également une installation de fabrication d'un époxyde comprenant :

- 30 (a) un réacteur d'hypochloration d'une oléfine duquel sort un milieu réactionnel contenant une chlorhydrine  
(b) un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé duquel sort un milieu réactionnel contenant de la chlorhydrine, et  
(c) un réacteur de déshydrochloration alimenté par les milieux réactionnels sortant du réacteur (a) et du réacteur (b).

Cette installation de fabrication d'un époxyde comprend de préférence un réacteur pour le traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées dans l'installation.

5 Les conditions de l'étape (b) peuvent être celles décrites dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA et dans la demande EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005. Les conditions de l'étape (c) sont, par exemple, comme décrites plus haut dans la présente demande.

10 La figure 3 montre un troisième schéma particulier d'une installation qui peut être utilisée pour conduire le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention.

Un flux de chlorhydrine (37) venant d'un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé (36) est mélangé à un flux de la chlorhydrine (39) issu d'un réacteur d'hypochloration d'une oléfine (38). Un composé basique est ajouté au flux mixte de chlorhydrine via la ligne (40) et le  
15 mélange obtenu alimente un réacteur pouvant éventuellement servir de colonne de distillation (42) via la ligne (41). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (42) via la ligne (43). Un flux gazeux est continuellement soutiré du réacteur (42) via la ligne (44) et alimente un condenseur (46). Un flux liquide est continuellement soutiré du réacteur (42) via la ligne (45). Le flux condensé (47)  
20 alimente un décanteur (48). La phase aqueuse décantée est renvoyée dans le haut réacteur (42) par la canalisation (49) afin d'assurer un reflux. L'époxyde brut produit constitue la phase organique décantée qui est soutirée par la canalisation (50). Cet époxyde brut est purifié dans un secteur de distillation.

Dans un deuxième aspect particulier du procédé selon l'invention, on  
25 obtient de l'époxyde dont une partie au moins est issue d'une fabrication séparée de l'époxyde au départ d'une chlorhydrine obtenue par réaction d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé avec un agent de chloration. Dans cet aspect, la partie de la chlorhydrine issue d'une fabrication au départ de l'hydrocarbure aliphatique chloré par réaction avec un agent de chloration,  
30 constitue généralement au moins 1 % en poids par rapport au poids total de l'époxyde, de préférence au moins 5 % en poids, et plus particulièrement au moins 35 % en poids. Dans cet aspect particulier, cette fraction est généralement d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids. L'appoint de l'époxyde peut être issu de l'un quelconque des autres procédés de fabrication du  
35 de la chlorhydrine envisagés ci-dessus et est généralement d'au moins de 1 % en poids, de préférence d'au moins 5 % en poids, et plus particulièrement d'au

moins 35 % en poids. Cette fraction est d'au plus 99 % en poids et de préférence d'au plus 60 % en poids.

Parmi ces autres procédés de fabrication de la chlorhydrine, l'hypochloration d'une oléfine est préférée.

5 L'invention concerne dès lors aussi un second procédé de fabrication d'un époxyde comprenant :

(a) une étape de fabrication d'une chlorhydrine par hypochloration d'une oléfine

(b) une étape de déshydrochloration de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (a) de façon à obtenir de l'époxyde dans un milieu réactionnel de

10 déshydrochloration,

(c) une étape de fabrication de la chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé

(d) une étape de déshydrochloration de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (c) de façon à obtenir de l'époxyde dans un milieu réactionnel de

15 déshydrochloration, et

(e) une étape de séparation de l'époxyde des milieux réactionnels de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre le milieu réactionnel de déshydrochloration contenant de l'époxyde obtenu selon les étapes (b) et (d), et dans lequel, l'étape (b) est consécutive à l'étape (a), l'étape (d) est consécutive à l'étape (c), et le couple constitué des étapes (a) et (b) est parallèle au couple  
20 constitué des étapes (c) et (d).

De préférence, ce second procédé de fabrication d'un époxyde comprend une étape de traitement destinée à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées dans le procédé.

25 Selon un premier mode de réalisation du second procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, on met en œuvre à l'étape (e) un mélange de l'époxyde obtenu selon les étapes (b) et (d).

Selon un deuxième mode de réalisation du deuxième procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention, on met en œuvre à l'étape (e)  
30 alternativement ou simultanément de l'époxyde obtenu selon l'étape (b) ou selon l'étape (d).

L'invention concerne également une installation de fabrication d'un époxyde comprenant :

(a) un réacteur d'hypochloration d'une oléfine duquel sort un milieu réactionnel

35 contenant une chlorhydrine

- (b) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le milieu réactionnel sortant du réacteur (a) duquel sort un milieu réactionnel contenant de l'époxyde  
(c) un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé duquel sort un milieu réactionnel contenant de la chlorhydrine  
5 (d) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le milieu réactionnel sortant du réacteur (b), duquel sort un milieu réactionnel contenant de l'époxyde et  
(e) un séparateur alimenté(e) par les milieux réactionnels sortant du réacteur (b) et du réacteur (d)  
et dans laquelle, le réacteur (b) est consécutif au réacteur (a), le réacteur (d) est  
10 consécutif au réacteur (c), et le couple constitué par les réacteurs (a) et (b) est parallèle au couple constitué par les réacteurs (c) et (d).

Cette installation de fabrication d'un époxyde comprend de préférence un réacteur pour le traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées dans l'installation.

- 15 Les conditions de l'étape (c) peuvent être celles décrites dans la demande WO 2005/054167 au nom de SOLVAY SA et dans la demande EP 05104321.4. déposée au nom de SOLVAY SA le 20 mai 2005. Les conditions des étapes (c) et (d) sont, par exemple, comme décrites plus haut, dans la présente demande.

- Le procédé de fabrication de l'époxyde selon l'invention peut être intégré  
20 dans un schéma global tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

- Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde  
25 comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

- 30 Il a été prouvé qu'il est possible d'augmenter de manière économique la capacité d'installations de fabrication d'époxydes au départ de matières premières fossiles sans augmentation de consommation de ces matières premières.

- La figure 4 montre un quatrième schéma particulier d'une installation qui  
35 peut être utilisée pour conduire le procédé de fabrication d'un époxyde selon l'invention.

Une colonne de distillation (54) est alimentée en chlorhydrine provenant d'un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé (51) via la ligne (52). De l'eau est ajoutée à la chlorhydrine via la ligne (53). Un flux qui contient de l'eau et des cétones halogénée est continuellement soutiré de la colonne (54) via la ligne (55). Le résidu de la colonne (54) est soutiré via la ligne (56). Un composé basique est ajouté au résidu de la colonne (54) via la ligne (57) et le mélange obtenu alimente un réacteur pouvant éventuellement servir de colonne de distillation (59) via la ligne (58). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (59) via la ligne (60). Un flux gazeux est continuellement soutiré du réacteur (59) via la ligne (61) et alimente un condenseur (63). Un flux liquide est continuellement soutiré du réacteur (59) via la ligne (62). Le flux condensé (64) alimente un décanteur (65). La phase aqueuse décantée est renvoyée dans le haut du réacteur (59) par la canalisation (66) afin d'assurer un reflux. L'époxyde brut produit constitue la phase organique décantée qui est soutirée par la canalisation (67).

Un autre un réacteur pouvant éventuellement servir de colonne de distillation (71) est alimenté en chlorhydrine provenant d'un réacteur d'hypochloration d'une oléfine (68) via la ligne (69) et un composé basique est ajouté à la chlorhydrine via la ligne (70). De la vapeur est introduite dans le pied du réacteur (71) via la ligne (72). Un flux gazeux est continuellement soutiré du réacteur (71) via la ligne (73) et alimente un condenseur (75). Un flux liquide est continuellement soutiré du réacteur (71) via la ligne (74). Le flux condensé (76) alimente un décanteur (77). La phase aqueuse décantée est renvoyée dans le haut du réacteur (71) par la canalisation (78) afin d'assurer un reflux. L'époxyde brut produit constitue la phase organique décantée qui est soutirée par la canalisation (79). Les deux flux de l'époxyde brut sont rassemblés préalablement en vue d'une purification dans un secteur de distillation commun via la ligne (80).

Les procédés et installations décrits ci-dessus, sont préférés lorsque l'époxyde est l'oxyde d'éthylène, la chlorhydrine est le chloroéthanol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthanediol et l'oléfine est l'éthylène.

Les procédés et installations décrits ci-dessus, sont plus préférés lorsque l'époxyde est l'oxyde de propylène, la chlorhydrine est le chloropropanol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le propanediol et l'oléfine est le propylène.

Les procédés et installations décrits ci-dessus, sont particulièrement préférés lorsque l'époxyde est le glycidol, la chlorhydrine est le chloropropanediol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol et l'oléfine est le chlorure d'allyle.

- 5 Les procédés et installations décrits ci-dessus, sont tout particulièrement préférés lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, la chlorhydrine est le dichloropropanol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol et l'oléfine est le chlorure d'allyle.

- 10 Lorsque l'époxyde est l'épichlorhydrine, les procédés et installations de fabrication de l'époxyde peuvent être suivis de procédés et d'installations de fabrication de résines époxy.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

#### Exemple 1

- 15 On additionne 84 g de soude aqueuse concentrée à 50 % en poids (1,05 mol) à une solution de 129 g de 1,3-dichloropropan-2-ol dans 950 ml d'eau. Le dichloropropanol contient 3 g/kg de chloroacétone. Après 1 minute de réaction à température ambiante, la conversion du 1,3-dichloro-propan-2-ol est complète, la sélectivité en épichlorhydrine est de 99,9 % et la teneur relative en  
20 chloroacétone par rapport à l'épichlorhydrine produite est réduite à 11 mg/kg. La sélectivité en produits d'hydrolyse d'épichlorhydrine est de 0,1 %.

#### Exemple 2

Un mélange de 434,6 g de 1,3-dichloropropan-2-ol contenant 3,7 g/kg de chloroacétone a été distillé après addition de 66,5 g d'eau.

- 25 La distillation a été réalisée à pression atmosphérique au moyen d'une colonne adiabatique à plateaux surmontée d'un dispositif permettant de refluer en haut de colonne une partie de la phase vapeur. Le taux de reflux en haut de colonne a été fixé à 57 %.

Le tableau de résultat ci-dessous décrit la composition des différentes fractions collectées :

| Fraction                 | Température<br>Tête de<br>colonne | Masse  | Chloro-<br>acétone | 1,3 dichloro-<br>propan-2-ol | Eau   |
|--------------------------|-----------------------------------|--------|--------------------|------------------------------|-------|
|                          | °C                                | g      | g/kg               | g/kg                         | g/kg  |
| Mélange de départ        |                                   | 488,7  | 3,2                | 864,2                        | 132,6 |
| Fraction distillée 1     | 94                                | 1,77   | 56                 | 181                          | 762   |
| Fraction distillée 2     | 99                                | 3,54   | 32                 | 231                          | 737   |
| Fraction distillée 3     | 99                                | 3,33   | 25                 | 241                          | 734   |
| Fraction distillée 4     | 98                                | 7,87   | 23                 | 283                          | 695   |
| Fraction distillée 5     | 95                                | 11,62  | 26                 | 261                          | 713   |
| Fraction distillée 6     | 97                                | 12,3   | 25                 | 227                          | 749   |
| Résidu dans<br>bouilleur |                                   | 433,80 | 1                  | 927                          | 72    |

- On a récolté 40,43 g de distillat en 6 fractions et chaque fraction de distillat était biphasique. Les concentrations données dans le tableau se rapportent à la
- 5 somme des deux phases. Cette distillation a permis d'éliminer 60 % de la chloroacétone initialement présente avec une perte totale limitée à 1,8 % de 1,3-dichloropropan-2-ol dans les distillats.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées.
- 5        2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue la fabrication de l'époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel au moins une fraction de la chlorhydrine est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou d'un  
10        mélange d'entre eux.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel l'hydrocarbure poly hydroxylé est obtenu au départ de matières premières renouvelables.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel le traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées est  
15        effectué pendant la déshydrochloration.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel la déshydrochloration est effectuée en traitant la chlorhydrine par un composé basique, et où le composé basique est sélectionné parmi les solutions ou les suspensions aqueuses de NaOH, de Ca(OH)<sub>2</sub>, la saumure alcaline épurée et leurs  
20        mélanges.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans lequel les cétones halogénées sont présentes dans la chlorhydrine, le traitement destiné à éliminer au moins une partie des cétones halogénées comprend une distillation, une évaporation et/ou un stripping en présence d'eau, ce traitement est effectué  
25        préalablement à la déshydrochloration, et il permet d'éliminer une fraction constituée essentiellement d'eau et des cétones halogénées, et de récupérer de la chlorhydrine présentant une teneur réduite en cétones halogénées.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la teneur en cétones halogénées de la chlorhydrine après le traitement est inférieure ou égale à 0,1 %  
30        en poids et supérieure ou égale à 0,0001 % en poids.



9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans lequel la déshydrochloration est effectuée en mode discontinu ou en mode continu, pendant une durée ou un temps de séjour des réactifs supérieur ou égal à 0,1 s et inférieur ou égal à 2 h et à une température d'au moins 0°C et d'au plus 140°C, à  
5 une pression d'au moins 0,8 bar absolu et d'au plus 25 bar absolu.

10. Procédé de fabrication d'un époxyde comprenant :

- (a) une étape de fabrication d'une chlorhydrine par hypochloration d'une oléfine
- (b) une étape de fabrication de la chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, effectuée en parallèle avec l'étape (a), et
- 10 (c) une étape commune de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre de la chlorhydrine obtenue selon les étapes (a) et (b).

11. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 10 comprenant une étape de traitement destinée à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées dans le procédé.

- 15 12. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 10 ou 11 dans lequel on met en œuvre à l'étape (c) un mélange de la chlorhydrine obtenue selon les étapes (a) et (b).

- 20 13. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 10 ou 11 dans lequel l'on met en œuvre à l'étape (c) alternativement ou simultanément de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (a) ou selon l'étape (b).

14. Procédé de fabrication d'un époxyde comprenant :

- (a) une étape de fabrication d'une chlorhydrine par hypochloration d'une oléfine
- (b) une étape de déshydrochloration de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (a) de façon à obtenir de l'époxyde dans un milieu réactionnel de  
25 déshydrochloration,
- (c) une étape de fabrication de la chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé

- (d) une étape de déshydrochloration de la chlorhydrine obtenue selon l'étape (c) de façon à obtenir de l'époxyde dans un milieu réactionnel de déshydrochloration, et
- 5 (e) une étape de séparation de l'époxyde des milieux réactionnels de déshydrochloration dans laquelle on met en œuvre le milieu réactionnel de déshydrochloration contenant de l'époxyde obtenu selon les étapes (b) et (d), et dans lequel, l'étape (b) est consécutive à l'étape (a), l'étape (d) est consécutive à l'étape (c), et le couple constitué par les étapes (a) et (b) est parallèle au couple constitué par les étapes (c) et (d).
- 10 15. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 14 comprenant une étape de traitement destinée à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées dans le procédé.
- 15 16. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 14 ou 15 dans lequel on met en oeuvre à l'étape (e) un mélange de l'époxyde obtenu selon les étapes (b) et (d).
17. Procédé de fabrication d'un époxyde selon la revendication 14 ou 15 dans lequel l'on met en oeuvre à l'étape (e) alternativement ou simultanément de l'époxyde obtenu selon l'étape (b) ou selon l'étape (d).
- 20 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans lequel l'oléfine est choisie parmi l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle, et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.
- 25 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 18, dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est choisi parmi, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19, dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

- 38 -

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 20, dans lequel l'époxyde est choisi parmi, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

5 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21, dans lequel l'époxyde est l'épichlorhydrine, la chlorhydrine est le dichloropropanol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol et l'oléfine est le chlorure d'allyle.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel la cétone halogénée est la chloroacétone.

10 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 23 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel, ou au cours de transformations de graisses et huiles, d'origine végétale ou animale, les transformations étant sélectionnées parmi les réactions de saponification, de trans-estérification et d'hydrolyse.

15 25. Procédé selon la revendication 24 dans lequel la réaction de trans-estérification est réalisée en présence d'un catalyseur hétérogène.

26. Installation de fabrication d'un époxyde comprenant :

- (a) un réacteur d'hypochloration d'une oléfine duquel sort un milieu réactionnel contenant une chlorhydrine
- 20 (b) un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé duquel sort un milieu réactionnel contenant de la chlorhydrine et
- (c) un réacteur de déshydrochloration alimenté par les milieux réactionnels sortant du réacteur (a) et du réacteur (b).

25 27. Installation de fabrication d'un époxyde selon la revendication 26 comprenant un réacteur pour le traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées dans l'installation.

28. Installation de fabrication d'un époxyde comprenant :

- (a) un réacteur d'hypochloration d'une oléfine duquel sort un milieu réactionnel contenant une chlorhydrine

- (b) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le milieu réactionnel sortant du réacteur (a) duquel sort un milieu réactionnel contenant de l'époxyde
- (c) un réacteur de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé duquel sort un milieu réactionnel contenant la chlorhydrine
- 5 (d) un réacteur de déshydrochloration alimenté par le milieu réactionnel sortant du réacteur (b), duquel sort un milieu réactionnel contenant de l'époxyde et
- (e) un séparateur alimenté(e) par les milieux réactionnels sortant du réacteur (b) et du réacteur (d)
- et dans laquelle, le réacteur (b) est consécutif au réacteur (a), le réacteur (d) est
- 10 consécutif au réacteur (c), et le couple constitué par les réacteurs (a) et (b) est parallèle au couple constitué par les réacteurs (c) et (d).

29. Installation de fabrication d'un époxyde selon la revendication 28 comprenant un réacteur pour le traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées dans l'installation.

- 15 30. Installation selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, dans laquelle l'oléfine est choisie parmi l'éthylène, le propylène, le chlorure d'allyle, et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

- 20 31. Installation selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est choisi parmi, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 25 32. Installation selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, dans laquelle la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

33. Installation selon l'une quelconque des revendications 26 à 32, dans laquelle l'époxyde est choisi parmi, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 40 -

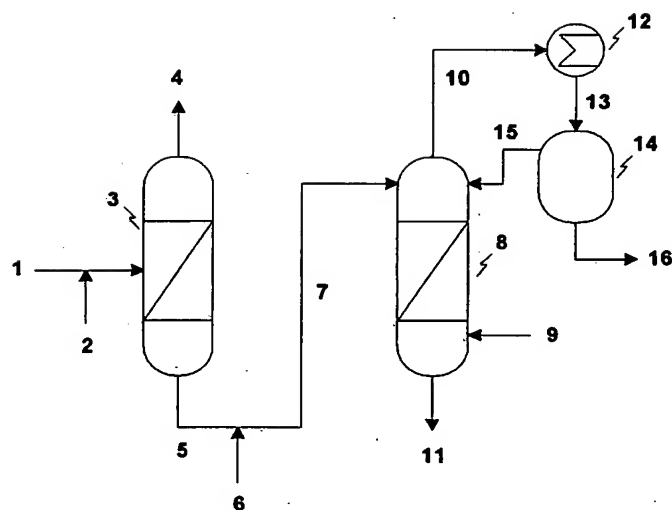
34. Installation selon la revendication 33 ou 34, dans laquelle l'époxyde est l'épichlorhydrine, la chlorhydrine est le dichloropropanol, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol et l'oléfine est le chlorure d'allyle.

35. Composition azéotropique comprenant de l'eau et de la chloroacétone.

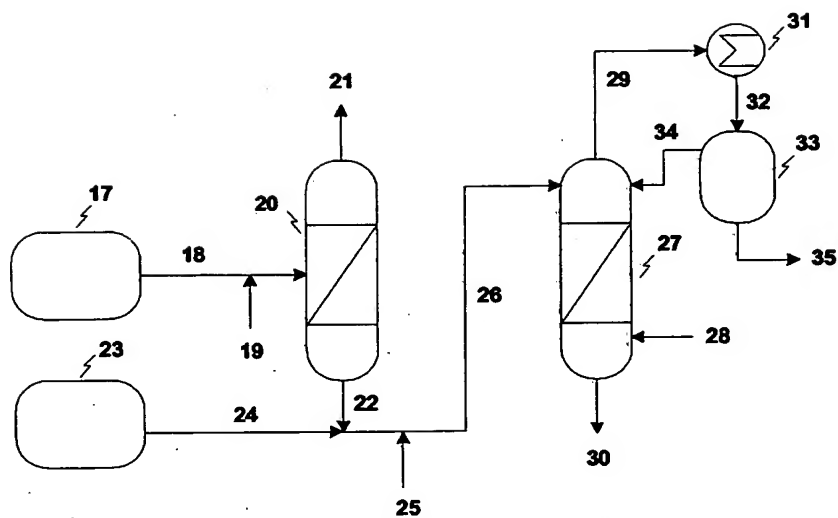
5      36. Epoxyde dont la teneur en cétones halogénées est inférieure ou égale à 0,01 % en poids.

37. Epoxyde selon la revendication 36, où l'époxyde est l'épichlorhydrine.

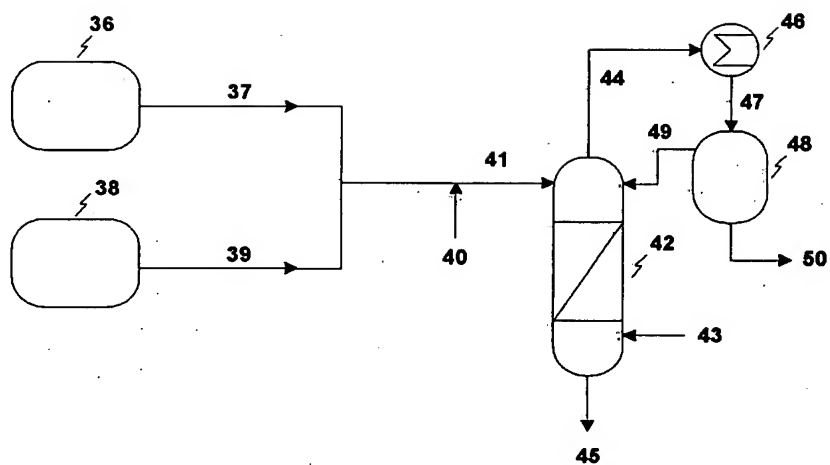
38. Epichlorhydrine selon la revendication 37 dont la pureté est supérieure ou égale à 999 g/kg.

**Figure 1**

- 2 / 4 -

**Figure 2**

- 3 / 4 -

**Figure 3**



- 4 / 4 -

**Figure 4**